

WEST

Generate Collection

Print

L7: Entry 1 of 2

File: JPAB

Nov 26, 1993

PUB-NO: JP405313295A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 05313295 A

TITLE: SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL

PUBN-DATE: November 26, 1993

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

ITO, MINEKO

KOJIMA, YOSHIKAZU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

KONICA CORP

APPL-NO: JP04117634

APPL-DATE: May 11, 1992

US-CL-CURRENT: 430/614

INT-CL (IPC): G03C 1/37; G03C 1/76; G03C 1/85

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the silver halide photographic sensitive material superior in photographic characteristics and sufficient in sterilizing and fungus resistance and antistaticness by incorporating at least one kind of specified compound in a backing layer on a reverse side to photosensitive layers.

CONSTITUTION: The silver halide photographic sensitive material has at least one photosensitive layer on one side of a support and on the other side a backing layer containing at least each one of compounds represented by formula I and those represented by formula II. In formulae I and II, R1 is alkyl, cycloalkyl, aralkyl, aryl, arylcarbamoyle, or alkylthiocarbamoyle; each of R2 and R3 is H, halogen, alkyl, cyano, alkylthio, alkylsulfinyl, or alkylsulfonyl; R4 is H, alkyl, or hydroxymethyl; and R5 is H or alkyl, thus permitting sufficient sterilizing and fungus resistance and antistaticness to be obtained.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

WEST**End of Result Set**

Generate Collection

Print

L7: Entry 2 of 2

File: DWPI

Nov 26, 1993

DERWENT-ACC-NO: 1994-002674

DERWENT-WEEK: 199401

COPYRIGHT 2002 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Silver halide photographic material - contains biocide in backing layer contg. thiazolone and nitro-bromo-alcohol derivs.

PATENT-ASSIGNEE: KONICA CORP (KONS)

PRIORITY-DATA: 1992JP-0117634 (May 11, 1992)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 05313295 A	November 26, 1993		030	G03C001/37

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP05313295A	May 11, 1992	1992JP-0117634	

INT-CL (IPC): G03C 1/37; G03C 1/76; G03C 1/85

ABSTRACTED-PUB-NO: JP05313295A

BASIC-ABSTRACT:

The material comprises at least one photographic AgX emulsion layer and backing layer on the both sides of a support. The backing layer comprises at least one biocide of formula (I) or (II). In the formulae R1 = alkyl, cycloalkyl, aralkyl, aryl, alkylcarbamoyl, arylcarbamoyl, alkylthiocarbamoyl gp.. R2, R3 = H, halogen atom, alkyl, cyano, alkylthio, alkylsulphinyl, alkylsulphonyl gp.. R4 = H, alkyl, hydroxymethyl gp.. R5 = H, alkyl gp..

USE/ADVANTAGE - The invention provides the material with excellent photographic characteristics, sterilising power, and antimoss and antistatic characteristics.

In an example, backing 2nd layer comprises gelatin 1.5g, PMMA beads (3 microns), sodium-di(2-ethylhexyl)-sulphosaccinate 15mg, carboxyalkylated dextran sulphate 12mg, vinylsulphonyl hardener 30mg, fluoro-substd. surfactant 20mg (I)+(II) 1.0mg.

ABSTRACTED-PUB-NO: JP05313295A

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

DERWENT-CLASS: D22 E13 E16 G06 P83

CPI-CODES: D09-A01B; E07-F01; E10-E04J; E10-E04M2; G06-H02;

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-313295

(43)公開日 平成5年(1993)11月26日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 C 1/37				
1/76	5 0 2			
1/85				

審査請求 未請求 請求項の数1(全 30 頁)

(21)出願番号 特願平4-117634

(22)出願日 平成4年(1992)5月11日

(71)出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72)発明者 伊東 峰子

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

(72)発明者 小島 良和

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

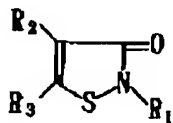
(54)【発明の名称】 ハロゲン化銀写真感光材料

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 写真特性にすぐれ、十分な防カビ性と帯電防止性を有するハロゲン化銀写真感光材料を提供する。

【構成】 ハロゲン化銀写真感光材料のバック層に一例として一般式〔I〕で示される化合物を含有させる。

一般式〔I〕

R₁ : アルキル基、環状アルキル基、アラルキル基、アリール基、アルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基、アルキルチオカルバモイル基R₂, R₃ : H、ハロゲン原子、アルキル基、シアノ基、アルキルチオ基、アルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基

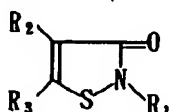
1

【特許請求の範囲】

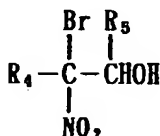
【請求項1】 支持体の一方の側に少なくとも一層の写真感光層を有し、かつ支持体を介して該写真感光層を有する側と反対側にバック層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該バック層に下記一般式〔I〕及び〔II〕で示される化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【化1】

一般式〔I〕



一般式〔II〕



〔式中、R₁はアルキル基、環状アルキル基、アラルキル基、アリール基、アルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基又はアルキルチオカルバモイル基を表し、

R₂、R₃は各々水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シアノ基、アルキルチオ基、アルキルスルフィニル基又はアルキルスルホニル基を表す。R₄は水素原子、アルキル基、ヒドロキシメチル基を表し、

R₅は水素原子、アルキル基を表す。〕

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はハロゲン化銀写真感光材料に関し、詳しくは写真特性にすぐれ、十分な防カビ性と帯電防止性を有するハロゲン化銀写真感光材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】一般にハロゲン化銀写真感光材料（以後単に感光材料と称することがある）は、支持体上に少なくとも一層の感光性乳剤層と必要に応じて下引き層、中間層、フィルター層、アンチハレーション層、保護層、バック層等の写真構成層が積層塗設されることにより形成されている。これら写真構成層は感光材料の性質や使用目的に応じて親水性バインダー中にハロゲン化銀のほかカプラー、マスキングカプラー、安定剤、抑制剤、フィルター染料、ハレーション防止色素、コロイド銀、紫外線吸収剤、酸化防止剤、マット剤、界面活性剤等の各種添加剤を含有している。

【0003】これら添加剤は、通常水性溶媒（例えば、水、アルコール水混合液等）中に溶解又は分散するか、

2

あるいは高沸点水不溶又は水難溶性溶媒中に溶解後微小な油滴として分散させ、親水性コロイド溶液中に含有せしめられる。その際、一種又はそれ以上の添加剤溶液又は分散液は貯蔵しておき、適時該貯蔵液を親水性コロイド液や乳剤に均一に混合して、塗設の用に供する写真用水性組成物（以後塗布組成物と称する）が調合され仕上げられる。

【0004】上述の添加剤溶液や塗布組成物は、貯蔵あるいは作業環境の温湿度条件のためバクテリアやカビ等の微生物が繁殖しやすく、長期間保存すると変質又は腐敗することが知られている。もし塗布組成物が変質又は腐敗すると、塗布液の粘度が低下したり、ハジキや異物付着等の塗布面故障を発生したり、更には増殖した微生物の代謝物等によって写真的悪影響（例えば、カブリ発生、感度低下等）を生じる場合がある。

【0005】又、感光材料を高温多湿の条件下に放置すると、カビ等が繁殖し感光材料の品質を著しく損なう場合もある。

【0006】一般に殺菌、防カビに対して用いられている殺菌、防カビ剤としては、例えば、「微生物の滅菌、殺菌、防微技術」衛生技術会編（昭和57年発行）に示されているように非常に多くのものが知られている。

【0007】そこで、バクテリアやカビ等の微生物による欠陥を防止するため、こうした殺菌剤や防カビ剤を感光材料の感光性乳剤層又は中間層、下引き層などの感光性乳剤層の隣接層に添加する方法が知られている。この方法は、例えば、特開昭60-263938号、同58-166343号などに開示されている。

【0008】しかし、このように、写真感光層に直接添加したり、支持体上写真感光層と同じ側の他の層に添加する殺菌、防カビ剤は、それらの写真特性に対する影響のため種類、量が制約され、十分な効果を得るのが困難であった。特開平4-1631号では、殺菌、防カビ剤をバック層に含有させる方法が開示されているが、ここで用いている殺菌、防カビ剤では殺菌効果がいまだ不十分であった。

【0009】又、写真感光材料の製造及び使用時の静電気障害を防止する目的で、通常バック層に帯電防止剤が含有されているが、十分な殺菌効果を得るために、上記の殺菌、防カビ剤を多量に用いると、帯電防止効果を損なう場合があった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の第1の目的は、すぐれた写真特性及び十分な殺菌、耐カビ性を有するハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。

【0011】本発明の第2の目的は、すぐれた帯電防止性を有するハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。

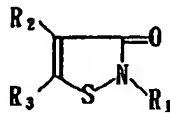
【0012】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、支持体の一方の面に少なくとも一層の写真感光層を有し、かつ支持体を介して該写真感光層を有する側と反対側にバック層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該バック層に下記一般式〔I〕及び〔II〕で示される化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料によって達成された。

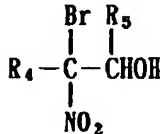
【0013】

【化2】

一般式〔I〕



一般式〔II〕



【0014】式中、R₁はアルキル基、環状アルキル基、アラルキル基、アリール基、アルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基又はアルキルチオカルバモイル基を表し、R₂、R₃は各々水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シアノ基、アルキルチオ基、アルキルスルフィニル基又はアルキルスルホニル基を表す。

【0015】R₄は水素原子、アルキル基、ヒドロキシメチル基を表し、R₅は水素原子、アルキル基を表す。

【0016】ハロゲン化銀写真感光材料は、その製造工程において、塗布・乾燥後ジャンボロール状に巻かれ、バック層の表面と写真感光層側の面の表面が接する。さらに、通常、撮影用のハロゲン化銀写真感光材料はロール状に巻かれてカートリッジに装填されるため、ここでもバック層の表面と感光層の表面が接した状態で存在する。

【0017】このような状態においても、本発明の実施態様によれば、写真特性を損なうことなく十分な殺菌、耐カビ性が達成される。

【0018】さらに、最近特開平2-181749号で開示された如き、従来よりも小型のカートリッジが提案されているが、カートリッジ内において、ロール状に巻かれたフィルムは、従来よりもバック層表面と感光層の表面がより密に接するため、本発明による方法を採用すると、さらに殺菌、耐カビ性に有効であることがわかった。

【0019】以下、本発明に用いられる構成要件について詳述する。

【0020】一般式〔I〕において、R₁で表されるアルキル基、アラルキル基、アルキルカルバモイル基、アルキルチオカルバモイル基のアルキルは、直鎖でも分岐鎖でもよく、その炭素数は1~36が好ましく、さらに好ましくは1~18である。また環状アルキル基の炭素数は、3~12が好ましく、さらに好ましくは3~6である。

10 【0021】上記R₁で表される各基は、さらに置換基を有するものを含み、その置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ、シアノ、チオシアノ、アリール、アルキル、アルコキシ、アリールオキシ、カルボキシ、スルホキシ、アルキルカルボニル、アリールカルボニル、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、スルホ、アシルオキシ、スルファモイル、カルバモイル、アシルアミノ、ジアシルアミノ、ウレイド、チオウレイド、ウレタン、チオウレタン、スルホンアミド、複素環基、アリールスルホニルオキシ、アルキルスルホニルオキシ、アリールスルホニル、アルキルスルホニル、アリールチオ、アルキルチオ、アルキルスルフィニル、アリールスルフィニル、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アニリノ、N-アルキルアニリノ、N-アリールアニリノ、N-アシルアミノ、ヒドロキシル及びメルカプト基などから選ばれ、より好ましくは、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ジアルキルアミノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基及びオキシカルボニル基から選ばれる。

20 【0022】一般式〔I〕のR₂、R₃において、アルキル基、アルキルチオ基、アルキルスルフィニル基及びアルキルスルホニル基のアルキルは直鎖でも分岐鎖でもよく、その炭素数は1~18が好ましく、より好ましくは1~9である。

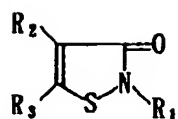
【0023】上記の各基は、さらに置換基を有するものを含み、その置換基としてはハロゲン原子、ニトロ基、スルホン基、アリール基、ヒドロキシル基等が挙げられ、特に好ましくは、ハロゲン原子である。



【0024】一般式〔I〕で示される化合物は塩を形成してもよく、例えば塩酸塩、モノクロロ酢酸塩が挙げられる。

40 【0025】上記一般式〔I〕で示される化合物（以下、本発明の化合物という。）の代表的具体例を以下に示すが、本発明の化合物はこれらに限定されるものではない。

【0026】

【化3】

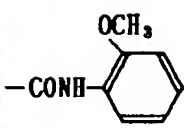
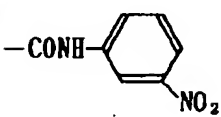
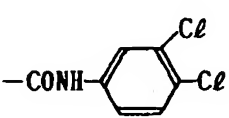
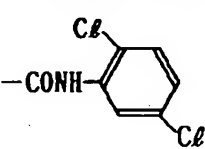
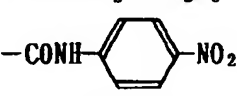
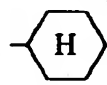


No.	R ₁	R ₂	R ₃
I-1	-CONHCH ₃	H	H
I-2	"	H	-CH ₃
I-3	-CSNHCH ₃	H	H
I-4	"	-Br	H
I-5	-CONHCH ₃	-CN	-SCH ₃
I-6	"	"	-SOCH ₃
I-7	"	"	-SO ₂ CH ₃
I-8	-CONHC ₄ H ₉	H	H
I-9	-CONHC ₈ H ₁₇ (t)	H	H
I-10	-CONH- 	H	-CH ₃
I-11	"	-CN	-SCH ₃
I-12	-CONH- 	-Br	-CH ₃
I-13	"	H	-CH ₂ Br
I-14	"	H	-CH ₃

【0027】

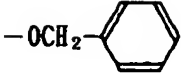
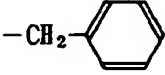
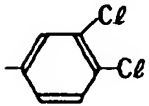
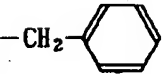
* * 【化4】

No.	7	R ₁	R ₂	R ₃
I-15			-CN	-SCH ₃
I-16		"	H	H
I-17			H	-CH ₃
I-18		"	H	-CH ₂ Br
I-19			-Br	-CH ₃
I-20		"	H	-CH ₃
I-21		"	-CN	-SCH ₃
I-22			H	-CH ₃
I-23			-CN	-CH ₃
I-24			-Br	-CH ₃
I-25		-CONHC ₃ H ₇	H	H
I-26		-CONHC ₂ H ₅	H	H
I-27		-CONHC ₃ H ₇ (i)	H	H
I-28		-CONHCH ₃	-Br	H
I-29			H	H

No.	9	R ₁	R ₂	R ₃	10
I-30			H	H	
I-31			H	H	
I-32			H	H	
I-33		-CONHC ₁₂ H ₂₅	H	H	
I-34			H	H	
I-35		-CONHCH ₂ COOC ₂ H ₅	H	H	
I-36			H	H	
I-37		-CONHC ₂ H ₅	H	-CH ₃	
I-38		-CSNHC ₂ H ₅	H	-CH ₃	
I-39		-CONHC ₂ H ₅	H	-Cl	
I-40		-C ₃ H ₇	H	H	
I-41		-C ₄ H ₉ (t)	H	H	
I-42		-C ₄ H ₉	H	H	
I-43			H	H	
I-44		-C ₈ H ₁₇ (t)	H	H	


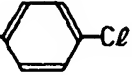
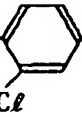
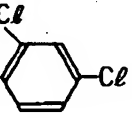
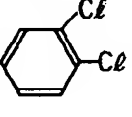
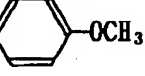
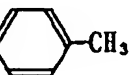

(7)

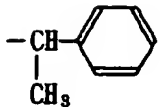
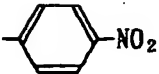
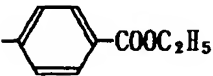
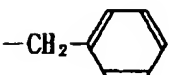
特開平5-313295

No.	11	R_1	R_2	R_3	12
I-45			H	H	
I-46		-CH ₃	H	-Cl	
I-47			H	-Cl	
I-48		-CH ₃	-Cl	-Cl	
I-49		-CH ₃	H	H	
I-50		-CH ₃	-CH ₃	H	
I-51			-CH ₃	H	
I-52		"	H	H	
I-53			-Cl	-Cl	
I-54		-CH ₃	-Br	-Cl	
I-55		-CH ₃	-Br	H	
I-56		-CH ₂ OH	H	H	
I-57		-C ₂ H ₄ N(C ₂ H ₅) ₂	H	H	
I-58		-C ₃ H ₇	H	H	HCl塩
I-59		-CH ₃	H	-Cl	"
I-60		-C ₂ H ₅	H	H	"

【0030】

* * 【化7】

No.	R ₁	R ₂	R ₃	HCl塩
I-61	-CH ₃	H	H	
I-62	-CH ₂ - 	H	H	"
I-63	-C ₁₂ H ₂₅	H	H	
I-64	-C ₁₄ H ₂₉	H	H	
I-65	-CH ₂ - 	H	H	
I-66	-CH ₂ - 	H	H	
I-67	-CH ₂ - 	H	H	
I-68	-CH ₂ - 	H	H	
I-69	-CH ₂ - 	H	H	
I-70	-CH ₂ - 	H	H	
I-71	-CH ₂ CHC ₄ H ₉ OC ₂ H ₅	H	H	
I-72	-CH ₂ CH ₂ - 	H	H	
I-73	"	-Cl	H	

No.	R ₁	R ₂	R ₃	
I-74		H	H	
I-75	-C ₁₀ H ₂₁	H	H	
I-76	-C ₈ H ₁₇	H	H	
I-77	-C ₈ H ₁₇ (t)	-Cl	H	
I-78	"	-Br	H	
I-79	-C ₉ H ₁₉	H	H	
I-80	-C ₈ H ₁₇	H	-Cl	
I-81		H	H	
I-82		H	H	
I-83	-CH ₃	H	-Cl	ClCH ₂ COOH塩
I-84	-CH ₃	-Cl	-Cl	"
I-85	-C ₂ H ₅	H	H	"
I-86	-C ₃ H ₇	H	H	"
I-87		H	H	"

【0032】これらの例示化合物で代表される一般式〔I〕で示される本発明の化合物はフランス国特許1,555,416号明細書等に合成法及び他分野への適用例が記載されているが、ハロゲン化銀写真感光材料の防菌、防黴剤については全く触れておらず示唆さえもされていない。

40

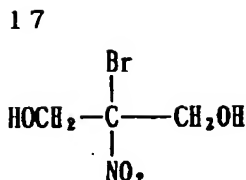
【0033】本発明の一般式〔II〕で示される化合物において、R₄、R₅で表されるアルキル基としては炭素数1～5のアルキル基が好ましく、特に炭素数1のものが好ましい。

【0034】以下に、一般式〔II〕で示される化合物の代表的具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

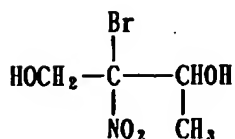
【0035】

【化9】

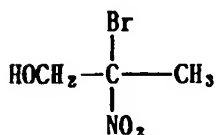
II - 1



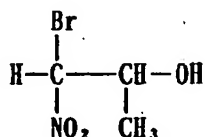
II - 2



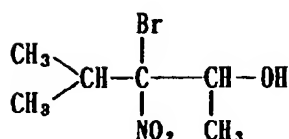
II - 3



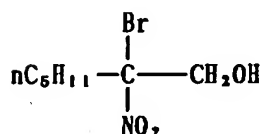
II - 4



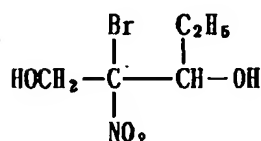
II - 5



II - 6



II - 7



【0036】これらの化合物の一部は三菱石油(株)から市販されている。

【0037】また以下の文献を参考にして合成することができる。

【0038】(1) Henry Rocueil, Des travaux chimiques des Rays-Bas, 16 251

(2) Mass, Chemisches Zentralblatt, 1899 I 179

(3) E.Schmidt, Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, 52 397

(4) E.Schmidt, ibid. 55 317

(5) Henry, Chemisches Zentralblatt, 1987 II 338

この場合、特に、II-1の合成は文献(1)、(2)な

18

らびに(3)、II-2の合成は文献(2)、II-3の合成は文献(5)、II-4の合成は文献(2)に従うのがよい。

【0039】一般式〔I〕及び〔II〕で示される化合物のバック層への添加量は、好ましくは0.0001~20mg/m²であり、より好ましくは0.0005~10mg/m²、特に好ましくは0.001~5mg/m²である。

【0040】一般式〔I〕及び〔II〕で示される化合物をバック層に含有せしめるためには、水又はメタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等の有機溶媒に溶解して添加したり、エマルジョン状にして添加してもよい。

【0041】本発明の感光材料において、バック層はバインダーを含有する。

【0042】バック層に使用されるバインダーとしては、例えば、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル及びポリ酢酸ビニルなどの重合体もしくは共重合体、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースナイトレート、エチルセルロース、セルロースプロピオネートなどのセルロース誘導体、ポリビニルホルマール、ポリビニルアセタール、ポリビニルベンザールなどのアセタール類、更にはゼラチンなどが挙げられる。

【0043】本発明に用いられるゼラチンとしては、その製造過程においてゼラチン抽出前に、アルカリ浴に浸漬される、いわゆる石灰処理ゼラチン、酸浴に浸漬される酸処理ゼラチン及びアルカリと酸の両方の処理を経た二重浸漬ゼラチン、又は酵素処理ゼラチンのいずれでもよい。

【0044】本発明の感光材料において、バック層には帯電防止剤を含有する層が設けられる。帯電防止剤としては、特に制限はなく、例えば特公昭57-56059号に開示された如きイオネン型ポリマー、特開昭61-223736号に開示された如きビニルベンジル第4級アンモニウム塩を重合体位に有する架橋されたポリマー、特開昭48-22017号、特公昭46-24159号、特開昭51-30725号、特開昭51-129216号、特開昭55-95942号に開示された如きカルボン酸及びカルボン酸塩、スルホン酸塩を含む高分子のようなアニオン性高分子電解質、特開昭49-85826号、特開昭49-33630号、米国特許2,992,108号、同3,206,312号、特開昭48-87826号、特開昭49-11567号、特開昭49-11568号、特開昭55-70837号に開示された如きイオン性界面活性剤、特開昭62-215949号に開示された如き含フッ素化合物、特公昭57-12979号に開示された如き電解質を有するアルミナゾル、又は特開昭56-143431号に開示された如き結晶性金属酸化物微粒子が挙げられる。

【0045】本発明の感光材料において、バック層にはすべり剤を含有してもよい。本発明に使用されるすべり

剤には、特に制限はないが、代表的なものとしては例えば、米国特許3,042,522号、英国特許955,061号、米国特許3,080,317号、同4,004,927号、同4,047,958号、同3,489,567号、英国特許1,143,118号等に記載のシリコン系すべり剤、米国特許2,454,043号、同2,732,305号、同2,976,148号、同3,206,311号、独国特許1,284,295号、同1,284,294号、等に記載の高級脂肪酸系、アルコール系、酸アミド系すべり剤、英国特許1,263,722号、米国特許3,933,516号等に記載の金属石けん、米国特許2,588,765号、同3,121,060号、英国特許1,198,387号に記載のエステル系、エーテル系すべり剤等が挙げられる。

【0046】本発明には、好ましくはエステル系すべり剤及びアルキルポリシロキサンが用いられる。

【0047】また、本発明の感光材料において、バック層には更に必要に応じて界面活性剤、硬膜剤、染料、マツト剤等を含むことができる。

【0048】マツト剤としては例えば、平均粒径0.01~10 μ mの二酸化ケイ素微粒子が用いられる。

【0049】本発明の感光材料において、バック層は一層以上の層より成り、二層以上とするのが好ましい。この際、表面層や支持体から遠い層にマツト剤、すべり剤などを添加するのは、バック面と表面の接着防止、すべり性及び耐傷性の付与に効果的である。

【0050】本発明のバック層の厚みは0.1~15 μ mが好ましい。

【0051】本発明の感光材料に用いられる支持体としては、例えば、セルロースエステル（特にセルローストリアセテート、セルロースジアセテート、セルロースアロビオネート、セルロースアセテートアロビオネート、セルロースブチレート、セルロースアセテートブチレート）、ポリアミド（米国特許2,856,385号、2,848,439号、英国特許542,509号）、ポリカーボネート（ベルギー特許593,040号~593,047号、英国特許853,587号、米国特許3,023,101号、西独特許1,060,710号、1,062,544号、仏国特許1,259,156号）、ポリエステル（特公昭48-40414号、英国特許789,317号、特願昭63-71308号）（特にポリエチレンテレフタレート、ポリ-1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリエチレン1,2-ジフェノキシエタン-4,4'-ジカルボキシレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート金属スルホネートを有する芳香族ジカルボン酸を共重成分とする共重合ポリエステル、金属スルホネートを有する芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジカルボン酸を共重成分とする共重合ポリエステル）、ポリスチレン（英国特許991,702号）、ポリプロピレン（英国特許964,780号、BP921,635号）、ポリエチレン（仏国特許1,264,407号）、ポリメチルペンテン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、芳香族ポリエーテルイミド、芳香族ポリアミド、芳香族ポリアミドイミド、ポリフェニレンオキサイド（英国特許1,250,206号）、

ポリフェニレンサルファイド等の半合成又は合成ポリマーからなるフィルムが挙げられる。

【0052】これら支持体は柔軟性付与等の目的で可塑剤を添加使用されることもある。特にセルロースエステルではトリフェニルフォスフェート、ビフェニルフォスフェート、ジメチルエチルフォスフェート等の可塑剤含有物が通常である。支持体の厚みは、特に制限はないが、180 μ m以下の場合が好ましく、60~125 μ mの場合がさらに好ましい。

10 【0053】本発明による感光材料の写真感光層の総膜厚は30 μ m以下、好ましくは26 μ m以下である。感光層の総膜厚には、支持体に接するアンチハレーション層、保護層、その他中間層も含まれる。

【0054】本発明の感光材料において、バック層の反対側に設けられる写真感光層は、一般によく知られているXレイ用、印刷用、映画用、モノクロネガ用等の白黒感光材料用乳剤層及びカラーネガ用、反転カラー用、カラーペーパー用等の多層構成のカラー感光材料用乳剤層のいずれでもよい。

20 【0055】本発明の感光材料において、バック層及び写真感光層、その他構成層は、公知の種々の方法、例えばカーテン塗布、リバースロール塗布、ファウンテンエアドクター塗布、スライドホッパー塗布、エスクトルージョン塗布、ディップ塗布等の方法を用いて、一層づつ又は多層同時塗布することができる。

【0056】

【実施例】以下に本発明の具体的実施例を述べるが、本発明の実施の態様はこれらに限定されない。

【0057】実施例1

30 テレフタル酸ジメチル100重量部、エチレングリコール64重量部に酢酸カルシウム水和物0.1重量部を添加し、常法によりエステル交換反応をおこなった。得られた生成物に5-ナトリウムスルホジ(β-ヒドロキシエチル)イソフタル酸のエチレングリコール溶液（濃度35重量%）28重量部、ポリエチレングリコール（PEG）（数平均分子量：Mw 3000）8.1重量部、三酸化アンチモン0.05重量部、リン酸トリメチルエステル0.13重量部を添加した。次いで徐々に昇温、減圧にし、280℃、0.5mmHgで重合を行い共重合ポリエステルを得た。

40 【0058】得られた重合体を用い、Tダイから290℃でフィルム状に熔融押出しを行い、冷却ドラム上で急冷して未延伸フィルム（厚さ660 μ m）を得た。この未延伸フィルムを80℃に予熱し、縦延伸（3.2倍）後、温度90℃にて横延伸（3.2倍）し、さらに210℃で熱固定を行い、膜厚65 μ mのフィルム支持体を得た。

50 【0059】（カラー感光材料の作成）前記支持体のフィルム両面に、8W/m²・minのコロナ放電処理を施し、一方の面に下記下引塗布液B-1を乾燥膜厚0.8 μ mになるように下引層B-1として、又、支持体を挟んで下引層B-1と反対側に下記下引塗布液B-2を乾燥膜

厚 $0.8\mu\text{m}$ になるように下引層B-2として塗設した。 * * 【0060】

塗布液B-1

ブチルアクリレート30重量%、 t -ブチルアクリレート20重量%、
スチレン25重量%及び2-ヒドロキシエチルアクリレート25重量%
の共重合体ラテックス液（固形分30%） 270g
化合物（UL-1） 0.6g
ヘキサメチレン-1,6-ビス（エチレン尿素） 0.8g
水で1000ccに仕上げる。

【0061】

塗布液B-2

ブチルアクリレート40重量%、スチレン20重量%及びグリシジルアクリレート
40重量%の共重合体ラテックス液（固形分30%） 270g
化合物（UL-1） 0.6g
ヘキサメチレン-1,6-ビス（エチレン尿素） 0.8g
水で1000ccに仕上げる。

【0062】更に、下引層B-1及び下引層B-2の上に ※布液B-4を乾燥膜厚 $0.8\mu\text{m}$ になるように帯電防止機能
に $8\text{W}/\text{m}^2 \cdot \text{min}$ のコロナ放電を施し、下引層B-1の を持つ下引層B-4として塗設した。
上には、下記塗布液B-3を乾燥膜厚 $0.1\mu\text{m}$ になるよう 【0063】
に下引層B-3として、下引層B-2の上には、下記塗※

塗布液B-3

ゼラチン 10g
化合物（UL-1） 0.2g
化合物（UL-2） 0.2g
化合物（UL-3） 0.1g
平均粒径 $3\mu\text{m}$ のシリカ粒子 0.1g
水で1000ccに仕上げる。

【0064】

塗布液B-4

水溶性導電性ポリマー（UL-4） 60g
化合物（UL-5）を成分とするラテックス液（固形分20%） 80g
硫酸アンモニウム 0.5g
硬化剤（UL-6） 12g
ポリエチレングリコール（重量平均分子量600） 6g
水で1000ccに仕上げる。

【0065】使用した化合物の構造は、まとめて後掲す ★を、B-4の上に下記のバック層を順次支持体側から形
成して多層カラー写真感光材料試料No. 1~12を作成し
た。

【0066】下引層B-3の上に $25\text{W}/\text{m}^2 \cdot \text{min}$ のコ
ロナ放電を施し、又、下引層B-4の上に $8\text{W}/\text{m}^2 \cdot \text{min}$
のコロナ放電を施した。

【0068】なお、以下の表示は m^2 当たりの量を示す。
【0069】

【0067】更に下引層B-3の上に下記の乳剤層等 ★40

バック層

第1層

ゼラチン 4.5g
ソジウム-ジ-(2-エチルヘキシル)-スルホサクシネート 1.0g
トリポリリン酸ナトリウム 76mg
クエン酸 16mg
カルボキシアルキルデキストラン硫酸エステル 49mg
ビニルスルホン型硬膜剤 23mg

第2層

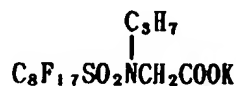
ゼラチン 1.5g

23	24
ポリマービーズ (平均粒径3 μ mポリメチルメタクリレート)	24mg
ソジウム-ジ-(2-エチルヘキシル)-スルホサクシネート	15mg
カルボキシアシルキルデキストラン硫酸エステル	12mg
ビニルスルホン型硬膜剤	30mg
含フッ素界面活性剤 FA-1、FK-1	20mg(モル比1:1)

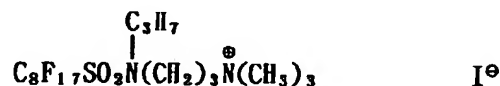
【0070】

FA-1

* * 【化10】



FK-1



【0071】

表1の殺菌剤

表1に示す

乳剤層

第1層: ハレーション防止層 (HC)

黒色コロイド銀	0.15g
UV吸収剤 (UV-1)	0.20g
化合物 (CC-1)	0.02g
高沸点溶媒 (Oil-1)	0.20g
高沸点溶媒 (Oil-2)	0.20g
ゼラチン	1.6 g

第2層: 中間層 (IL-1)

ゼラチン	1.3 g
------	-------

第3層: 低感度赤感性乳剤層 (RL)

沃臭化銀乳剤 (平均粒径0.3 μ m、平均沃度含有量2.0モル%)	0.4 g
沃臭化銀乳剤 (平均粒径0.4 μ m、平均沃度含有量8.0モル%)	0.3 g
増感色素 (S-1)	3.2×10^{-4} (モル/銀1モル)
増感色素 (S-2)	3.2×10^{-4} (モル/銀1モル)
増感色素 (S-3)	0.2×10^{-4} (モル/銀1モル)
シアンカブラー (C-1)	0.50g
シアンカブラー (C-2)	0.13g
カラーシアンカブラー (CC-1)	0.07g
DIR化合物 (D-1)	0.006g
DIR化合物 (D-2)	0.01g
高沸点溶媒 (Oil-1)	0.55g
ゼラチン	1.0 g

第4層: 高感度赤感性乳剤層 (RH)

沃臭化銀乳剤 (平均粒径0.7 μ m、平均沃度含有量7.5モル%)	0.9 g
増感色素 (S-1)	1.7×10^{-4} (モル/銀1モル)
増感色素 (S-2)	1.6×10^{-4} (モル/銀1モル)
増感色素 (S-3)	0.1×10^{-4} (モル/銀1モル)
シアンカブラー (C-2)	0.23g
カラーシアンカブラー (CC-1)	0.03g
DIR化合物 (D-2)	0.02g
高沸点溶媒 (Oil-1)	0.25g
ゼラチン	1.0 g

25

第5層：中間層 (IL-2)

ゼラチン 0.8 g

第6層：低感度緑感性乳剤層 (GL)

沃臭化銀乳剤 (平均粒径 $0.4\mu\text{m}$ 、平均沃度含有量8.0モル%) 0.6 g沃臭化銀乳剤 (平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ 、平均沃度含有量2.0モル%) 0.2 g増感色素 (S-4) 6.7×10^{-4} (モル/銀1モル)増感色素 (S-5) 0.8×10^{-4} (モル/銀1モル)

マゼンタカプラー (M-1) 0.17g

マゼンタカプラー (M-2) 0.43g

カラーDMゼンタカプラー (CM-1) 0.10g

DIR化合物 (D-3) 0.02g

高沸点溶媒 (Oil-2) 0.7 g

ゼラチン 1.0 g

第7層：高感度緑感性乳剤層 (GH)

沃臭化銀乳剤 (平均粒径 $0.7\mu\text{m}$ 、平均沃度含有量7.5モル%) 0.9 g増感色素 (S-6) 1.1×10^{-4} (モル/銀1モル)増感色素 (S-7) 2.0×10^{-4} (モル/銀1モル)増感色素 (S-8) 0.3×10^{-4} (モル/銀1モル)

マゼンタカプラー (M-1) 0.30g

マゼンタカプラー (M-2) 0.13g

カラーDMゼンタカプラー (CM-1) 0.04g

DIR化合物 (D-3) 0.004g

高沸点溶媒 (Oil-2) 0.35g

ゼラチン 1.0 g

第8層：イエローフィルター層 (YC)

黄色コロイド銀 0.1 g

添加剤 (HS-1) 0.07g

添加剤 (HS-2) 0.07g

添加剤 (SC-1) 0.12g

高沸点溶媒 (Oil-2) 0.15g

ゼラチン 1.0 g

第9層：低感度青感性乳剤層 (BL)

沃臭化銀乳剤 (平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ 、平均沃度含有量2.0モル%) 0.25g沃臭化銀乳剤 (平均粒径 $0.4\mu\text{m}$ 、平均沃度含有量8.0モル%) 0.25g増感色素 (S-9) 5.8×10^{-4} (モル/銀1モル)

イエローカプラー (Y-1) 0.6 g

イエローカプラー (Y-2) 0.32g

DIR化合物 (D-1) 0.003g

DIR化合物 (D-2) 0.006g

高沸点溶媒 (Oil-2) 0.18g

ゼラチン 1.3 g

第10層：高感度青感性乳剤層 (BH)

沃臭化銀乳剤 (平均粒径 $0.8\mu\text{m}$ 、平均沃度含有量8.5モル%) 0.5 g増感色素 (S-10) 3.0×10^{-4} (モル/銀1モル)増感色素 (S-11) 1.2×10^{-4} (モル/銀1モル)

イエローカプラー (Y-1) 0.18g

イエローカプラー (Y-2) 0.10g

高沸点溶媒 (Oil-2) 0.05g

ゼラチン 2.0 g

第11層：第1保護層 (PRO-1)

27	28
沃臭化銀乳剤 (平均粒径0.08 μ m)	0.3 g
紫外線吸収剤 (UV-1)	0.07g
紫外線吸収剤 (UV-2)	0.10g
添加剤 (HS-1)	0.2 g
添加剤 (HS-2)	0.1 g
高沸点溶媒 (Oil-1)	0.07g
高沸点溶媒 (Oil-3)	0.07g
ゼラチン	0.8 g
第12層: 第2保護層 (PRO-2)	
化合物 (WAX-1)	0.04g
化合物 (SU-3)	0.004g
ポリメチルメタクリレート (平均粒径3 μ m)	0.02g
メチルメタクリレート: エチルメタクリレート: メタクリル酸 = 3: 3: 4 (重量比) の共重合体 (平均粒径3 μ m)	0.13g
ゼラチン	0.5 g

第10層に使用した沃臭化銀乳剤は、以下の方法で調製した。

【0072】平均粒径0.33 μ mの単分散沃臭化銀粒子 (沃化銀含有率2モル%) を種結晶として、沃臭化銀乳剤をダブルジェット法により調製した。

【0073】溶液 (G-1) を温度70°C、pAg7.8、pH7.0に保ち、よく攪拌しながら0.34モル相当の種乳剤を添加した。

【0074】(内部高沃度相-コア相-の形成) その後、(H-1) と (S-1) を1: 1の流量比を保ちながら、加速された流量 (終了時の流量が初期流量の3.6倍) で86分を要して添加した。

【0075】(外部低沃度相-シェル相-の形成) 続い*

(G-1)

オセインゼラチン	100.0g
化合物-1	25.0cc
28%アンモニア水溶液	440.0cc
56%酢酸水溶液	660.0cc
水で	5000.0cc

化合物-1: ポリアロピレンオキシ・ポリエチレンオキシ・ジ琥珀酸 ※

*て、pAg10.1、pH6.0に保ちながら、(H-2) と (S-2) を1: 1の流量比で加速された流量 (終了時の流量が初期流量の5.2倍) で65分を要して添加した。

【0076】粒子形成中のpAgとpHは、臭化カリウム水溶液と56%酢酸水溶液を用いて制御した。粒子形成後に、常法のプロキュレーション法によって水洗処理を施し、その後ゼラチンを加えて再分散し、40°CにてpH及びpAgを、それぞれ5.8及び8.06に調整した。得られた乳剤は、平均粒径0.80 μ m、分布の広さが12.4%、沃化銀含有率8.5モル%の八面体沃臭化銀粒子を含む単分散乳剤であった。

【0077】

※ジナトリウムの10%エタノール溶液

(H-1)

オセインゼラチン	82.4g
臭化カリウム	151.6g
沃化カリウム	90.6g
水で	1030.5cc

(S-1)

硝酸銀	309.2g
28%アンモニア水溶液	当量
水で	1030.5cc

(H-2)

オセインゼラチン	302.1g
臭化カリウム	770.0g
沃化カリウム	33.2g
水で	3776.8cc

29
(S-2)

硝酸銀
28%アンモニア水溶液
水で

同様の方法で、種結晶の平均粒径、温度、pAg、pH、流量、添加時間及びハライド組成を変化させ、平均粒径及び沃化銀含有率が異なる前記各乳剤を調製した。

【0078】いずれも分布の広さ20%以下のコア/シェル型単分散乳剤であった。各乳剤は、チオ硫酸ナトリウム、塩化金酸及びチオシアン酸アンモニウムの存在下に最適な化学熟成を施し、増感色素、安定剤ST-1、カブリ防止剤AF-1を加えた。

【0079】尚、上述の感光材料は、更に化合物Su-1、Su-2、粘度調整剤、硬膜剤H-1、H-2、安定剤ST-1、カブリ防止剤AF-1、AF-2（重量平均分子量10,000のもの及び1,100,000のもの）、染料AI-1、AI-2及び化合物DI-1（9.4mg/m²）を含有する。

【0080】写真構成層形成に用いた各化合物の構造を以下に示す。

【0081】UL-3：1,3,5-トリアクリロイルヘキサヒドロ-1,3,5-トリアジン

Oil-1：ジオクチルフタレート

30

1133.0g

当量

3776.8cc

* Oil-2：トリクレジルホスフェート

Oil-3：ジブチルフタレート

HS-1：ヒダントイン

HS-2：4-ウレイドヒダントイン

10 H-1：2,4-ジクロロ-4-ヒドロキシ-s-トリアジン・ナトリウム塩

H-2：ビス（ビニルスルホニルメチル）エーテル

Su-1：トリ（i-プロピル）ナフタレンスルホン酸ナトリウム

Su-2：スルホ琥珀酸ジオクチルエステル・ナトリウム塩

Su-3：スルホ琥珀酸ジ（2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-ドデシルフルオロヘプチル）エステル・ナトリウム塩

ST-1：4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン

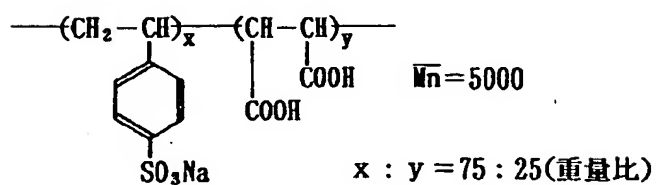
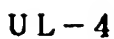
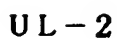
20 AF-1：1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール

AF-2：ポリ-N-ビニルピロリドン

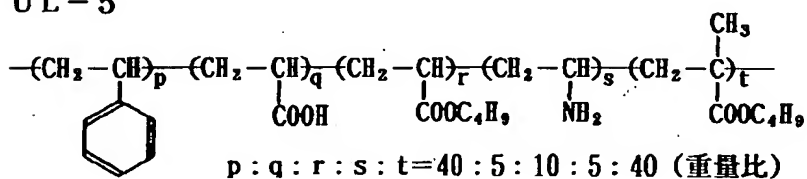
【0082】

* 【化11】

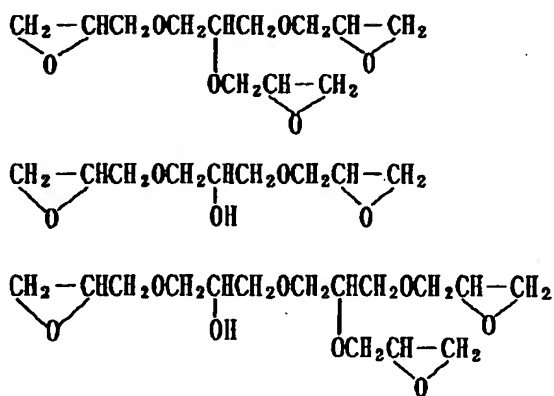
32



U L - 5



U L - 6



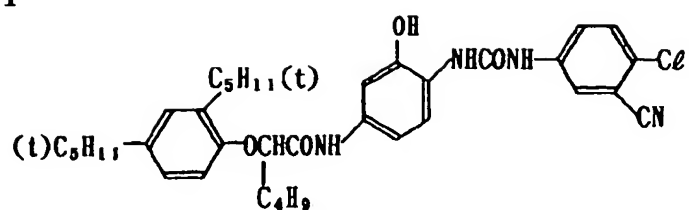
の3種の混合物

(18)

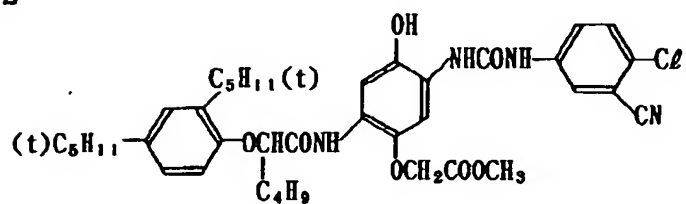
特開平5-313295

33
C - 1

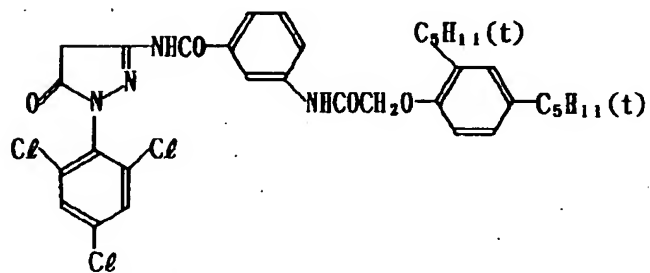
34



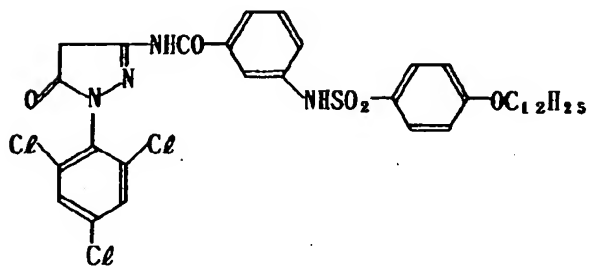
C - 2



M - 1



M - 2



【0084】

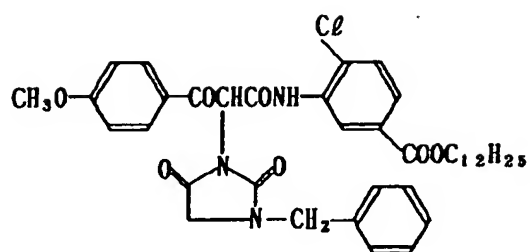
* * 【化13】

(19)

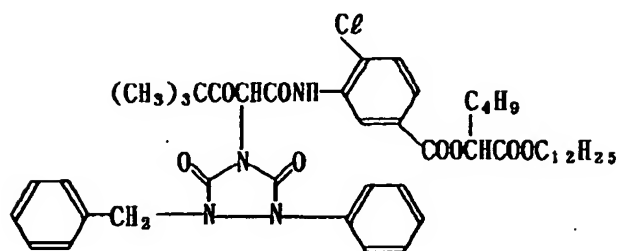
特開平5-313295

Y - 1³⁵

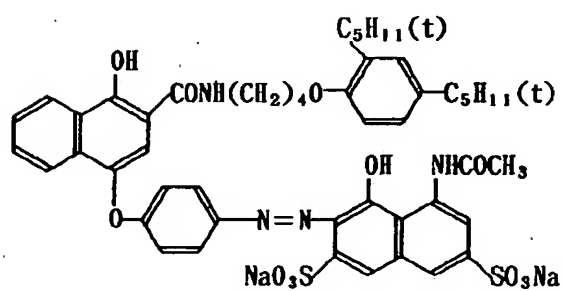
36



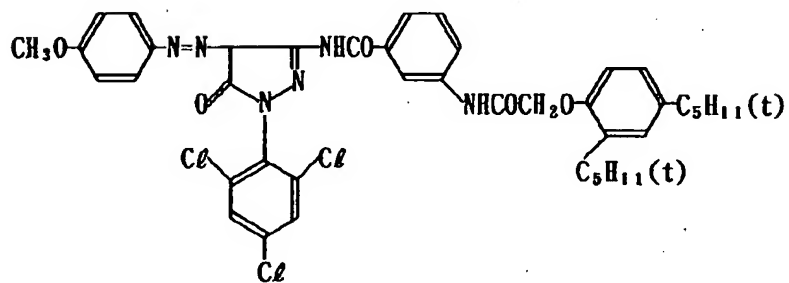
Y - 2



C C - 1



C M - 1



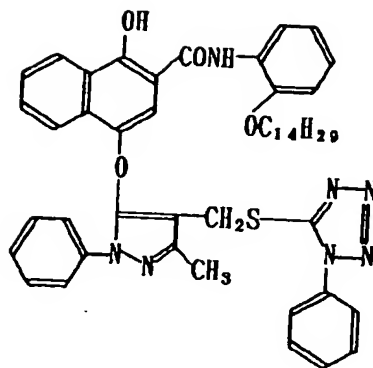
[0085]

* * 【化14】

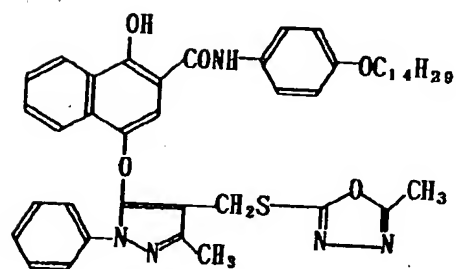
37
D - 1

(20)

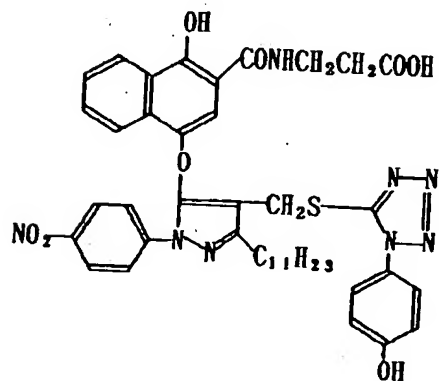
特開平5-313295
38



D - 2



D - 3



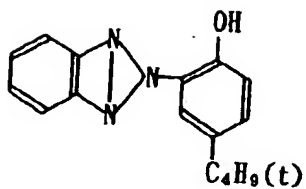
[0086]

* * 【化15】

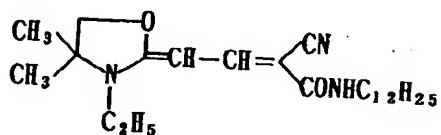
39
U V - 1

(21)

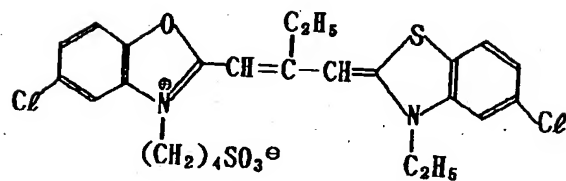
特開平5-313295
40



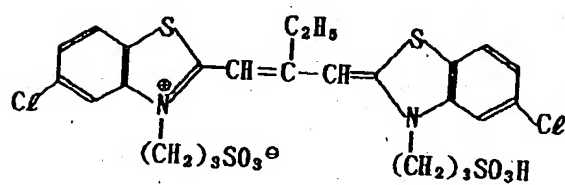
U V - 2



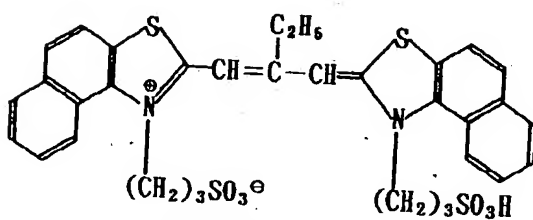
S-1



S-2



S-3



[0087]

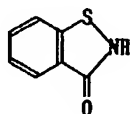
* * 【化16】

試料No	バック層添加殺菌剤		フォーマット	備 考
	種 類	トータル添加量 (ng/m^2)		
1	I-46	1	A	本発明
2	I-48	"	A	本発明
3	I-49	"	A	本発明
4	I-46+II-1	"	A	本発明
5	I-48+II-1	"	A	本発明
6	I-46	10	A	本発明
7	I-46	1	B	本発明
8	I-46+II-1	1	B	本発明
9	比較化合物1	1	A	比 較
10	"	10	A	比 較
11	比較化合物2	10	A	比 較
12	未 添 加	0	A	比 較

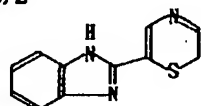
【0093】

比較化合物1

* * 【化19】



比較化合物2



(特開平4-1631号記載の化合物)

【0094】このようにして作製した試料を、白色光を 40※定 着 1分30秒 38℃ 830cc
用いてウェッジ露光したのち、下記現像処理を行った。 安定化 60秒 38℃ 830cc

【0095】

乾 燥 1分 55℃ —
処理工程 処理時間 処理温度 補 充 量
発色現像 3分15秒 38℃ 780cc
漂 白 45秒 38℃ 150cc

(補充量は感光材料1 m^2 当たりの値である。)

ただし、安定工程は3槽カスケード方式で行った。

※ 【0096】

発色現像液

水 800cc
炭酸カリウム 30g
炭酸水素ナトリウム 2.5g
亜硫酸カリウム 3.0g

49

臭化ナトリウム	1.3g
沃化カリウム	1.2mg
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.5g
塩化ナトリウム	0.6g
4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β-ヒドロキシルエチル)	
アニリン硫酸塩	4.5g
ジエチレントリアミン五酢酸	3.0g
水酸化カリウム	1.2g
水を加えて1リットルとし、水酸化カリウム又は20%硫酸を用いてpH10.06に調整する。	

【0097】

発色現像補充液

水	800cc
炭酸カリウム	35g
炭酸水素ナトリウム	3g
亜硫酸カリウム	5g
臭化ナトリウム	0.4g
ヒドロキシルアミン硫酸塩	3.1g
4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β-ヒドロキシルエチル)	
アニリン硫酸塩	6.3g
水酸化カリウム	2g
ジエチレントリアミン五酢酸	3g
水を加えて1リットルとし、水酸化カリウム又は20%硫酸を用いてpH10.18に調整する。	

【0098】

漂白液

水	700cc
1,3-ジアミノプロパン四酢酸第2鉄アンモニウム	175g
エチレンジアミンテトラ酢酸二ナトリウム	2g
硝酸ナトリウム	50g
臭化アンモニウム	150g
氷酢酸	40g
水を加えて1リットルとし、アンモニア水または氷酢酸を用いてpHを4.4になる様に適宜調整する。	

【0099】

漂白補充用液

水	700cc
1,3-ジアミノプロパン四酢酸第2鉄アンモニウム	180g
エチレンジアミンテトラ酢酸二ナトリウム	2g
硝酸ナトリウム	50g
臭化アンモニウム	200g
氷酢酸	56g
アンモニア水又は氷酢酸を用いてpH4.0に調整後水を加えて1リットルにする。	

【0100】定着液

水	800cc
チオ硫酸アンモニウム	150g
チオシアン酸アンモニウム	120g
亜硫酸ナトリウム	15g
エチレンジアミンテトラ酢酸二ナトリウム	2g

試料 No.	バック層 第1層 塗布液	バック層添加殺菌剤		感 度	防カビ性		バック層液 防菌数 (個/cc)	表面比抵抗 〔Ω〕	備 考
		種 類	トータル添加量 (mg/m ²)		未現像	現像剤			
11	A	I-46	0.01	101	1級	1級	0	8.1×10^6	本発明
12	B	I-46	"	101	1級	1級	0	8.0×10^6	"
13	A	I-48	"	100	1級	1級	0	8.4×10^6	"
14	A	I-49	"	101	1級	1級	0	8.3×10^6	"
15	A	I-46+II-1	"	103	1級	1級	0	8.7×10^6	"
16	B	I-46+II-1	"	103	1級	1級	0	8.5×10^6	"
17	A	I-48+II-1	"	102	1級	1級	0	8.6×10^6	"
18	A	I-46	10	90	1級	1級	0	1.5×10^6	"
19	B	I-46	"	92	1級	1級	0	1.0×10^6	"
20	A	比較化合物1	0.01	85	2級	3級	1.2×10^7	2.3×10^6	比 較
21	B	"	"	87	2級	3級	9.8×10^6	2.0×10^6	"
22	A	"	10	42	2級	2級	3.5×10^5	9.5×10^6	"
23	A	比較化合物2	"	53	2級	2級	2.6×10^5	8.8×10^6	"
24	A	未添加	0	100	3級	3級	6.7×10^7	8.2×10^6	"
25	B	"	0	100	3級	3級	3.0×10^7	8.0×10^6	"

【0122】表3から、支持体を実施例1のポリエチレンテレフタレートからセルローストリアセートにかえ、帯電防止剤を変更したバック層塗布液を用いた感光材料についても、本発明の効果が顕著であることがわかる。

*

* 【0123】

【発明の効果】本発明により、写真特性にすぐれ、十分な防カビ性と帯電防止性を有するハロゲン化銀写真感光材料が得られた。